

**FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION BLENDED WITH HIGH PURITY ZINC BORATE**

**Patent number:** JP2002371198  
**Publication date:** 2002-12-26  
**Inventor:** SATO MASAO; YOSHIDA TAKAFUMI; OTSU KOICHI  
**Applicant:** SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO  
**Classification:**  
**- International:** C08K3/38; C08L101/00; C08K3/00; C08L101/00;  
(IPC1-7): C08L101/00; C08K3/38  
**- european:**  
**Application number:** JP20010131083 20010427  
**Priority number(s):** JP20010131083 20010427; JP20010112181 20010411

Report a data error here

**Abstract of JP2002371198**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flame retardant resin composition blended with a high purity zinc borate. **SOLUTION:** This resin composition is characterized by using the high purity zinc borate containing  $\leq 0.01\%$  Na<sup>+</sup> and  $\leq 0.02\%$  SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as a resin flame retardant.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-371198  
(P2002-371198A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 L 101/00	Z A B	C 0 8 L 101/00	Z A B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/38		C 0 8 K 3/38	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-131083 (P2001-131083)  
(22) 出願日 平成13年4月27日 (2001. 4. 27)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-112181 (P2001-112181)  
(32) 優先日 平成13年4月11日 (2001. 4. 11)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000174541  
堺化学工業株式会社  
大阪府堺市戎之町西1丁1番23号  
(72) 発明者 佐藤 征男  
福島県いわき市泉町下川字田宿110番地  
堺化学工業株式会社小名浜事業所内  
(72) 発明者 吉田 啓文  
福島県いわき市泉町下川字田宿110番地  
堺化学工業株式会社小名浜事業所内  
(72) 発明者 大津 晃一  
福島県いわき市泉町下川字田宿110番地  
化学工業株式会社小名浜事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度硼酸亜鉛を配合した難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 高純度硼酸亜鉛を配合した難燃性樹脂組成物  
【解決手段】 樹脂難燃剤として  $\text{Na}^+$  が 0.01% 以下、 $\text{SO}_4^{2-}$  が 0.02% 以下の高純度硼酸亜鉛を用いることを特徴とした樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂難燃剤として $\text{Na}^+$ が0.0-1%以下、 $\text{SO}_4^{2-}$ が0.02%以下の高純度硼酸亜鉛を用いることを特徴とした樹脂組成物。

【請求項2】請求項1における硼酸亜鉛を樹脂100重量部に対して5~30重量部を配合してなる難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硼酸亜鉛を配合した難燃剤に関し、それを樹脂に配合してなる難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、成形性にすぐれると共に、機械的特性や電気的特性にすぐれるところから、特に、テトラブロモビスフェノールA、デカブロモジフェニルオキサイド等のハロゲン系難燃剤を配合した難燃性樹脂組成物は、例えば、機械、電気、建築、輸送等の種々の産業分野において広く用いられている。特に、ハロゲン系難燃剤を配合したポリ塩化ビニル樹脂組成物は、難燃性にすぐれるので、従来、電線被覆に広く用いられているが、しかし、そのような電線被覆が、例えば、公共施設や地下施設等において、一旦、燃焼すれば、有毒ガスの発生による重大な環境問題を招くおそれがある。

## 【0003】

【従来の技術】樹脂の難燃化は有機ハロゲン系難燃剤単独、又はハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンとの併用で難燃化が図られてきた。ところが近年環境保護と安全性への要求が強まり、脱ハロゲン、脱アンチモンとなり毒性の少ない無機系難燃剤が使用されてきている。ハロゲンを含まない無機系難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、特定の金属酸化物、硼素系金属化合物の使用が年々増加してきている。

【0004】しかし水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物は大量に配合しなければ難燃性が得られない、例えば樹脂100重量部に対して約100重量部以上の配合が必要であり、樹脂強度が必要な電線、ケーブル用途等には、強度低下が大きくなる為、この解決策が求められている。

【0005】一方硼素系金属化合物では、 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の化合物が使用されているが、中でも熱安定性が良い硼酸亜鉛 $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ の化学式のものが良いとされている。しかし、単独使用では難燃性が不足する場合があります、この時には前述の金属酸化物や金属水酸化物、硼酸亜鉛の組み合わせにおいてその相乗効果によって、添加量の低減が図られている。

【0006】一方、電子材料用樹脂等には含有不純物が少く、樹脂の高温溶融加工温度で溶出イオンが少ない難燃剤が求められており、特に樹脂中にアルカリ金属イオン、ハロゲンイオン等が溶出した場合、樹脂及び電子部品の劣化、電気特性低下、絶縁特性低下等の問題が生じる。

【0007】更に電子材料用の極く微量不純物として、電子機器回路の誤作動の原因の一つとされる、 $\alpha$ 線を放出するウラン、トリウム含有量の少ないものが要求されている。硼酸亜鉛についてもこの品質要求がある。これ迄一般に市販されている硼酸亜鉛は溶出不純物が多く含まれ、 $\text{Na}^+$ は0.1%、 $\text{SO}_4^{2-}$ は0.2%程度あり当然溶出イオンも多くなり、塩ビ、エポキシ樹脂等の電子材料用途には使用できる水準にはなっていない。難燃効果についても、不純物の中でアルカリ金属イオン、特にNaが物質の融点、及び分解温度を下げる働きをする事は知られている。

【0008】そこで本発明者等は種々研究を重ねた結果、含有不純物を大幅に低減し、かつ難燃性が高い高純度硼酸亜鉛を作成するに到った。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記金属酸化物、金属水酸化物などの難燃材料と請求項記載の硼酸亜鉛を併用、又は単独使用することで樹脂組成物の特性低下の低減と難燃効果を向上させる事が出来るようにしたものである。本発明で用いられる樹脂の例としては、塩化ビニル、エポキシ、ポリエチレン、ポリプロピレン、フェノール、ポリスチレン、ポリエステル、アクリル樹脂等又、他の熱可塑性、熱硬化性樹脂等例示できるが、これらに限定されるものではない。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明による5水塩硼砂は、一般に販売されている硼砂でよいが、純度の高い硼酸亜鉛を得るために、不純物を含む工業用硼砂を高温で硫酸と反応させ、徐々に冷却し硼酸結晶を再結晶させる。又、酸化亜鉛反応熟成時間を変えることにより、純度を上げることが出来る。

## 【0011】

【実施例】以下の実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。溶出不純物試験は、樹脂中から硼酸亜鉛中の不純物が溶出するかを確認する方法が難しい為、サンプル70gを蒸留水700mlに混合し、125℃の高温で20時間攪拌抽出し、溶出不純物イオンを吸光光度法、イオンクロマトグラフ法で分析測定する方法をとった。

【0012】樹脂の特性についてはJIS K-5723ポリ塩化ビニルコンパウンド、体積抵抗率試験法、難燃性の基準としてはJIS K-7201酸素指数測定法、米国のUL-94規格(Underwriters Laboratories Inc)等で定められている垂直燃焼試験で評価

される。

【0013】体積抵抗率試験機は横河ヒールレット・バックカード(株)製High Resistance Meterで、酸素指数はスガ試験機(株)製ON-1型、UL-94垂直燃焼はスガ試験機(株)製V型を用いて評価した。示差熱分析データーの測定装置は、セイコー電子工業(株)製SSC-5200を用いて行った。サンプルのリファレンスはアルミナを用い、流量300ml/分の空気中で毎分20℃の昇温速度で加熱する。ここで、本測定で用いる白金容器は直径3mmφ、高さ2.5mmの容器であり、サンプルはその容器に粉末状態で入れる。サンプル量は白金容器の高さの80%を超えない量を目安とする。データーサンプリング間隔は0.5秒とした。X線回折データーの測定装置は、理学電機(株)製ガイガーフレックスX線回折装置を用いた。測定条件としては、管電圧30KV、管電流10mAで発生させた銅ターゲットのKα線を用い、 $2\theta = 20 \sim 50$ 度の範囲を、分速1度でスキャンした。 $2\theta - d$ の最強線から硼酸亜鉛 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ の化学式を同定した。

【0014】

【実施例1】水3,930mlに98%硫酸640mlを少量ずつ攪拌しながら添加し、希硫酸溶液を用意した。温度は90℃とし、この溶液の中に5水塩硼砂3,330gを約2時間で投入し、更に90℃に保ちながら2時間攪拌し、温度を35℃まで4時間で冷却し硼酸結晶を母液と分離した。硼酸結晶は2,390gで結晶も非常に細かいものが得られた。この硼酸結晶2,390gを温度90℃、3,830mlの水に溶解し硼酸溶液を用意する。別に1,470mlの水を用意し、酸化亜鉛890gを添加し約2時間攪拌分散させ、スラリー溶液を調整する。この酸化亜鉛スラリー溶液を先に調整用意した硼酸溶液の中に、ゆっくり攪拌しながら2時間で添加し、温度を90℃に保ちながら4時間熟成し反応を完結させる。これを濾過水洗し120℃で6時間乾燥させ硼酸亜鉛2,090gの製品を得た。

【0015】この硼酸亜鉛の結晶形はX線回折像により $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ と同定された。不純物含有量は母液中に $Na_2SO_4$ が少ない為、硼酸亜鉛の結晶内部に包含されることがなく $Na^+$ は0.01%、 $SO_4^{2-}$ は0.02%であった。溶出試験結果も $Na^+$ は $20^{\circ} \text{g/l}$ 、 $SO_4^{2-}$ は $40^{\circ} \text{g/l}$ であった。

【0016】

【実施例2】実施例1と同様に水3,930mlに98%硫酸640mlを少量ずつ攪拌しながら添加し、希硫酸溶液を用意した。温度は90℃としこの溶液の中に5水塩硼砂3,330gを約2時間で投入し、更に90℃に保ちながら2時間攪拌し、温度を35℃まで8時間で冷却し、硼酸結晶を母液と分離した。硼酸結晶は2,4

00gで結晶も実施例1より更に大きなものが得られた。

【0017】この硼酸結晶2,400gを温度90℃、3,830mlの水に溶解し硼酸溶液を用意する。別に1,470mlの水を用意し酸化亜鉛890gを添加し約2時間攪拌分散させ、スラリー溶液を調整する。この酸化亜鉛スラリー溶液を先に調整用意した硼酸溶液の中にゆっくりと攪拌しながら2時間で添加し、温度を90℃に保ちながら8時間熟成し反応を完結させる。以降実施例1と同一操作で行い、硼酸亜鉛2,090gの製品を得た。不純物含有量は $Na^+$ は0.007%、 $SO_4^{2-}$ は0.014%であった。溶出試験結果も $Na^+$ は $10^{\circ} \text{g/l}$ 、 $SO_4^{2-}$ は $25^{\circ} \text{g/l}$ であった。

【0018】

【実施例3】実施例1と同様に水3,930mlに98%硫酸640mlを少量ずつ攪拌しながら添加し、希硫酸溶液を用意した。温度は90℃とし、この溶液の中に5水塩硼砂3,330gを約2時間で投入し、更に90℃に保ちながら2時間攪拌し、温度を35℃まで12時間でゆっくり冷却し、硼酸結晶を母液と分離した。硼酸結晶は2,380gで結晶も実施例2より更に大きなものが得られた。

【0019】この硼酸結晶2,380gを温度90℃、3,830mlの水に溶解し硼酸溶液を用意する。別に1,470mlの水を用意し、酸化亜鉛890gを添加し約2時間攪拌分散させ、スラリー溶液を調整する。この酸化亜鉛スラリー溶液を、先に用意した硼酸溶液の中にゆっくりと攪拌しながら2時間で添加し、温度を90℃に保ちながら16時間熟成し反応を完結させる。以降実施例1と同一操作で行い硼酸亜鉛2,090gの製品を得た。不純物含有量は $Na^+$ は0.003%、 $SO_4^{2-}$ は0.007%であった。溶出試験結果も $Na^+$ は $3^{\circ} \text{g/l}$ 、 $SO_4^{2-}$ は $10^{\circ} \text{g/l}$ であった。

【0020】実施例4

市販の硼酸結晶2,390gを温度90℃、3,830mlの水に溶解し硼酸溶液を用意する。別に1,470mlの水を用意し、酸化亜鉛890gを添加し約2時間攪拌分散させ、スラリー溶液を調整する。この酸化亜鉛スラリー溶液を先に用意した硼酸溶液の中にゆっくりと攪拌しながら2時間で添加し、温度を90℃に保ちながら16時間熟成し反応を完結させる。以降実施例1と同一操作で行い硼酸亜鉛2,090gの製品を得た。不純物含有量は $Na^+$ は0.005%、 $SO_4^{2-}$ は0.01%であった。溶出試験結果も $Na^+$ は $5^{\circ} \text{g/l}$ 、 $SO_4^{2-}$ は $15^{\circ} \text{g/l}$ であった。

【0021】比較例1

水3,930mlに98%硫酸640mlを少量ずつ攪拌しながら添加し、希硫酸溶液を用意した。温度は65℃としこの溶液の中に5水塩硼砂3,330gを約2時間で投入し、更に温度を90℃まで1時間で昇温し、硼

酸溶液を作成した。別に水1,760mlを用意し、酸化亜鉛1,060gを添加し約2時間攪拌分散させ、スラリー溶液を調整する。この酸化亜鉛スラリー溶液を、先に調整用意した硼酸溶液の中に、ゆっくり攪拌しながら2時間で添加し、温度は90℃に保ちながら6時間加熱し反応を完結させる。

【0022】これを濾過水洗し120℃で6時間乾燥させ、硼酸亜鉛2,500gの製品を得た。この硼酸亜鉛の結晶形はX線回折像により $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ であり、不純物含有量も母液中に $Na_2SO_4$ があり、これが硼酸と酸化亜鉛の反応時、硼酸亜鉛の結晶内部に包含され、水洗で洗浄しても結晶内部に残留する。不純物含有量は $Na^+$ は0.1%  $SO_4^{--}$ は0.2%であった。溶出試験結果も $Na^+$ は70mg/l \*  
 \*

\*1、 $SO_4^{--}$ は150mg/lであった。

【0023】以下実施例により塩化ビニール樹脂を用いて具体的に説明する。

【0024】試験例

塩ビ樹脂（新第一塩ビ（株）製103EP）100部、可塑剤（DOPゴード溶剤（株）製）50部、炭酸カルシウム（三共精粉（株）製）30部、安定剤（堺化学工業（株）製、三塩基性硫酸鉛TL-4000）4部、（ステアリン酸鉛SL-1000）0.5部。硼酸亜鉛15部を2軸電気ロールで150℃10分間熔融混練し、更に電気熱プレスで160℃10分間加圧成型し、電気絶縁性は1m/m厚、難燃性試験には2m/m厚の試験片を作成し評価した。結果を表1に示す。

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
不純物量	製品 $Na^+$	0.01%	0.007%	0.003%	0.005%	0.1%
	$SO_4^{--}$	0.02%	0.014%	0.007%	0.01%	0.2%
	溶出量 $Na^+$	20mg/l	10mg/l	3mg/l	5mg/l	70mg/l
	$SO_4^{--}$	40mg/l	25mg/l	10mg/l	15mg/l	150mg/l
組成	塩ビ樹脂 103EP	100部				
	可塑剤 DOP	50部				
	炭酸カルシウム $CaCO_3$	30部	同一	同一	同一	同一
	安定剤 TL-4000	4部				
	SL-1000	0.5部				
特性	硼酸亜鉛	15部	15部	15部	15部	15部
	電気絶縁性					
	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	$6.7 \times 10^{14}$	$6.9 \times 10^{14}$	$7.1 \times 10^{14}$	$7.0 \times 10^{14}$	$6.0 \times 10^{14}$
	難燃性					
	酸素指数	30.5	31.1	32.0	31.5	27.2
特性	難燃性					
	UL-94	V-1	V-1	V-0	V-0	適合なし

また、上記の実施例1及び比較例1の示差熱分析による、分析結果を図3及び図4に示す。図3（実施例1）及び図4（比較例1）より硼酸亜鉛の示差熱分析結果からも、 $Na^+$ 含有量の違いにより熱分解温度に違いがある事が分かる。実施例1の $Na^+$ の少ない硼酸亜鉛は、752℃であるのに対し、比較例1の $Na^+$ の多い硼酸亜鉛は、680℃である。約70℃分解温度を下けている事が分かる。又、樹脂に於いても $Na^+$ イオンが溶出混入した場合、樹脂の分解温度、発火温度が低温側にシフトする為、難燃効果が低下するものと思われる。

【0025】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、高純度の硼酸亜鉛を難燃剤として樹脂に配合することにより、優れた難燃効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

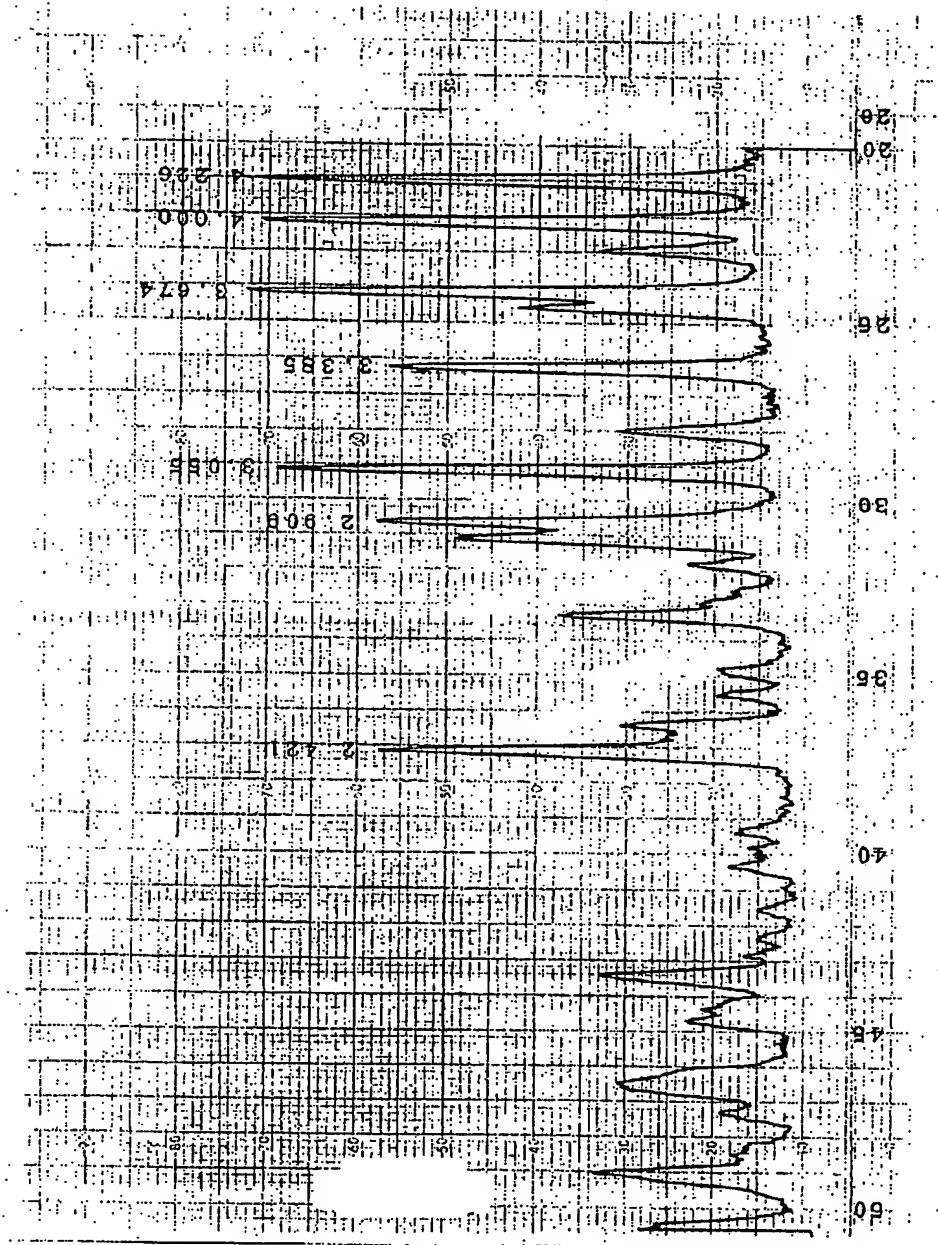
【図1】実施例1硼酸亜鉛のX線回折パターン。

【図2】比較例1硼酸亜鉛のX線回折パターン。

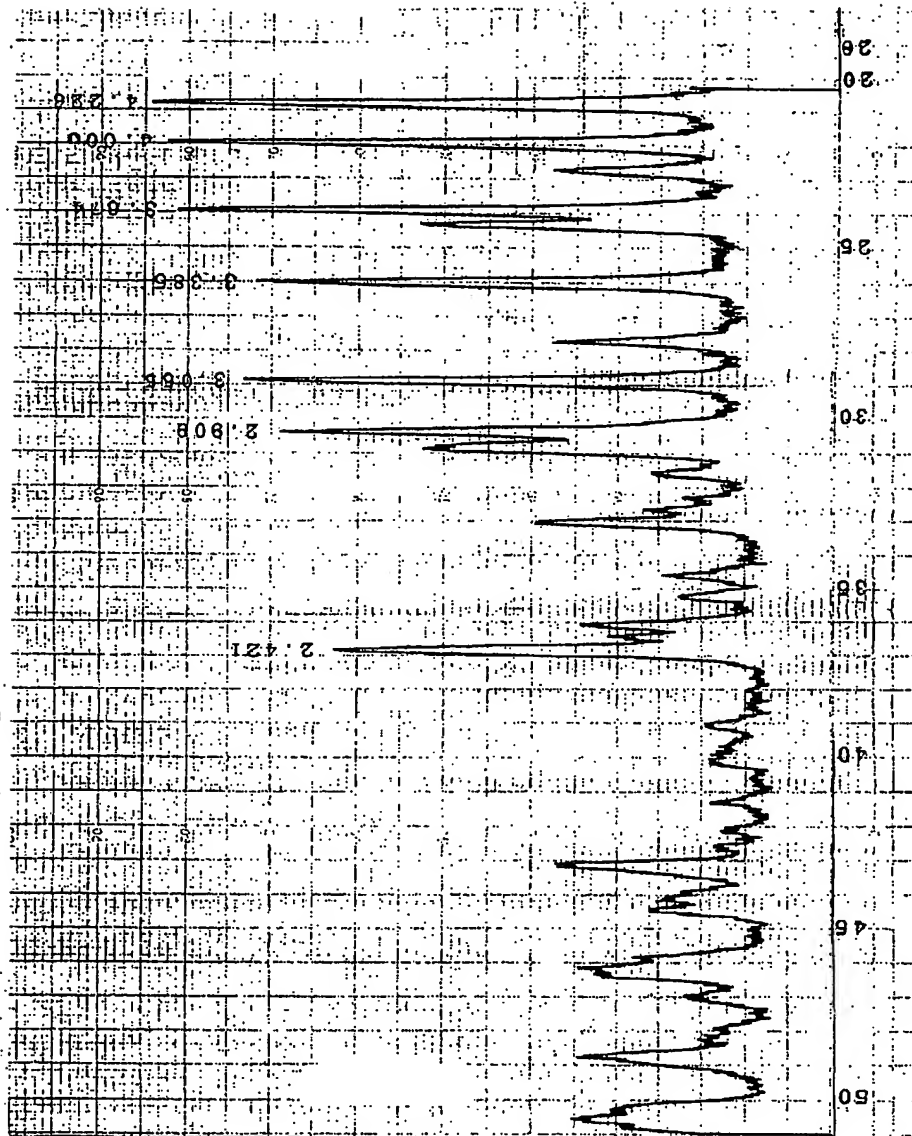
【図3】実施例1の硼酸亜鉛の示差熱データ

【図4】比較例1の硼酸亜鉛の示差熱データ

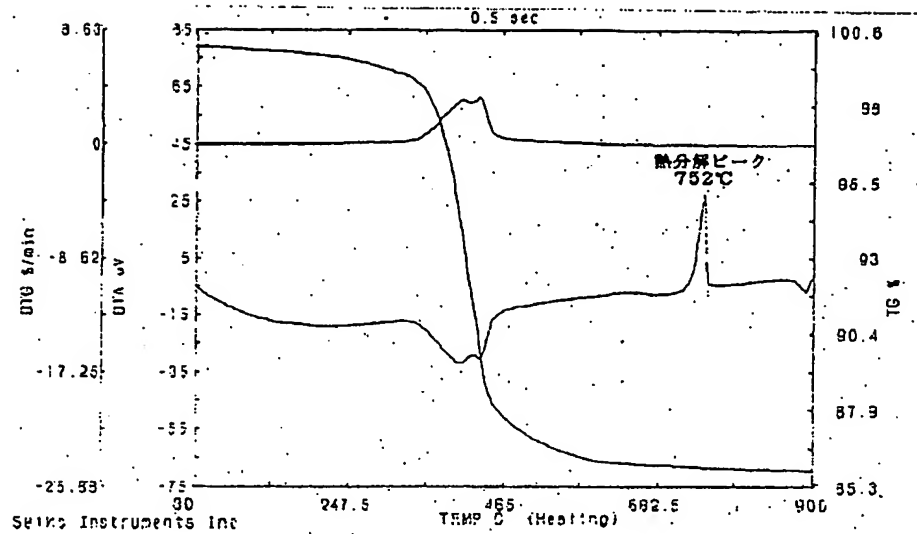
【図1】



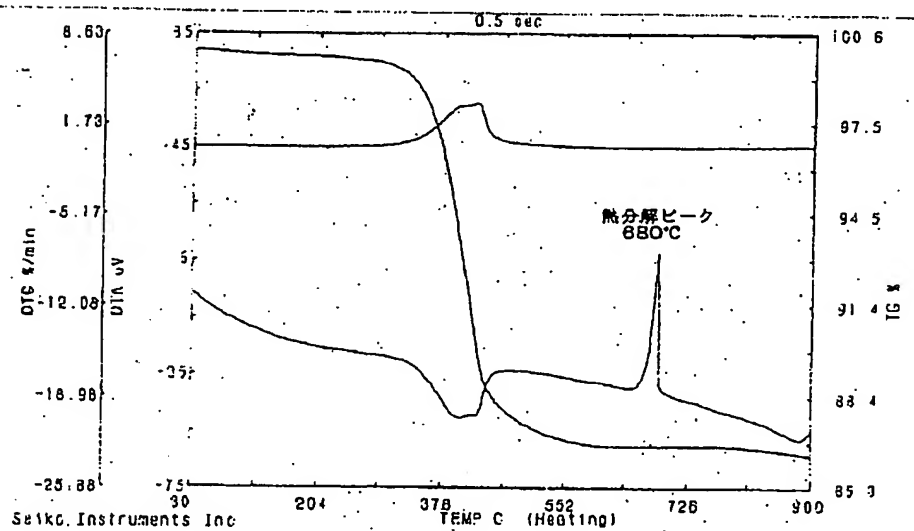
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AA001 BB031 BB121 BC031  
 BD041 BG001 CC031 CD001  
 CF001 DK006 FD136 GL00  
 GM00 GN00 GQ00



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**